

TONER AND IMAGE FORMING METHOD**Publication number:** JP2001265145**Publication date:** 2001-09-28**Inventor:** ISOBE KAZUYA; KOBAYASHI YOSHIKI; NISHIMORI YOSHIKI; SHIRASE AKIZO; YAMAZAKI HIROSHI**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND**Classification:****- international:** G03G9/08; G03G13/20; G03G15/20; G03G9/08; G03G13/00; G03G15/20; (IPC1-7): G03G15/20; G03G9/08; G03G9/087; G03G9/09**- european:** G03G9/08B2; G03G13/20; G03G15/20H2P5**Application number:** JP20000074148 20000316**Priority number(s):** JP20000074148 20000316**Also published as:**

US6440630 (B2)

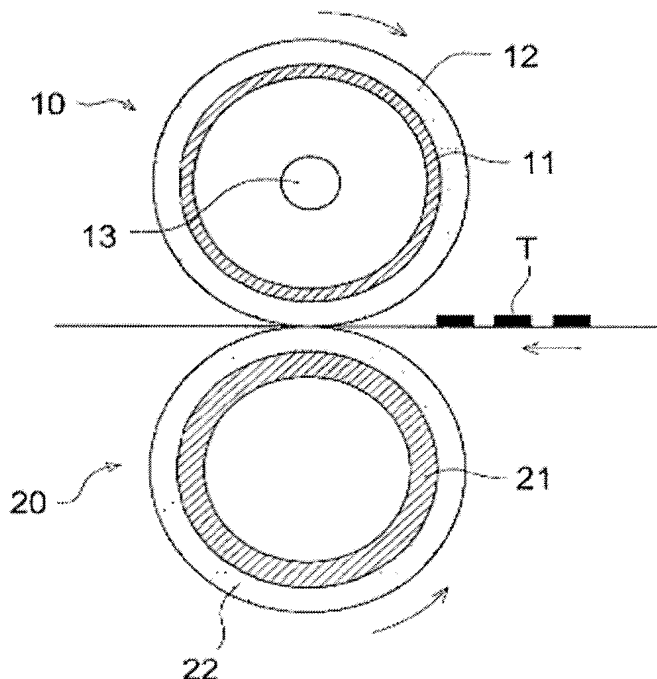
US2001033986 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP2001265145

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner, capable of forming a superior image free of soil and image defects over a long period, as for the toner which is put in use in an image forming method including a fixing process of fixing by a fixation device where silicone oil is not supplied.

SOLUTION: As for the toner which is put in use in the image forming method including the process of fixing the toner image formed on an image forming supporting body by the fixation device, the fixation device is provided with a heat roller and a pressure roller, and the heat roller is constituted by covering the surface of the core bar, whose inside diameter is 10 to 70 mm and whose thickness is 0.1 to 2 mm with fluororesin, whose thickness is 10 to 500 μ m, and the pressure roller is constituted by covering the surface of the core bar with an elastic body, having an ASKER C hardness smaller than 80 deg. and whose thickness is 0.1 to 30 mm, and at least which includes binding resin, coloring agent and mold releasing agent, and which is obtained by salting-out/melting resin particles including the mold-releasing agent and coloring agent particles in the binding resin.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(2)

1

2

る。かかる方法は、使用するトナーの種類が制限されない点で有利である。

【0003】しかしながら、このような方法では、長期にわたり加熱ローラーの表面に供給されるシリコンオイルが変質（酸化）し、加熱ローラーに付与された凝着剤が経時的に低下してオフセットが発生し、形成画像に画像汚れが発生するようになる。この結果、シリコンオイルを塗布しない態様に比べて、定着装置自体の寿命も短くなる。また、シリコンオイル中に含まれる揮発し、光学系や帯電層などに付着してこれらを汚染し、画像不良を発生させるという問題もある。

【0004】以上のような観点から、シリコンオイルを定着装置（加熱ローラー）に供給しない、または、定着装置へ供給するシリコンオイルの量をきわめて低いものとすることが要請されている。

【0005】このような要請に対して、トナーに凝着剤を添加することにより、トナー自体に凝着性を付与することが広く行われている。ここに、凝着剤の添加効果を最大限に発揮させるためには、トナー中における凝着剤がドメイン状態で存在していることが必要である。このため、凝着剤と、トナーを構成する結着樹脂とは一般的に非相溶性である。

【0006】従来、結着樹脂と着色剤と凝着剤とを含有するトナーは、結着樹脂と着色剤と凝着剤とを混合し、溶融混練し、粉碎し、必要に応じて分級する方法（以下、「混練粉碎法」ともいう。）により製造されている。

【0007】この混練粉碎法では、結着樹脂に対して非相溶性の凝着剤が当該結着樹脂中に分散されたものを粉碎してトナー粒子とするために、当該トナー粒子は、粒子間において、凝着剤の分散状態（分散領域・分散量）および表面状態にバラツキのある不均質なものとなりやすい。

【0008】そして、このような不均質な粒子群からなるトナーを、長期にわたる画像形成に供する場合には、微小なオフセット成分が加熱ローラーに付着し、当該付着物が加熱ローラーおよび/または加圧ローラーの表面に蓄積される結果、画像不良が発生するという問題がある。このような問題は、高速で定着を行う場合に、過度な定着熱の供給による高温側オフセットの発生や、小さいサイズの転写線から大サイズの転写線への切り替え時の端部加熱等の影響を受けることにより発生しやすい。

【0009】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の目的は、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により定着画像を形成する工程を含む画像形成方法に使用されるトナーであって、画像汚れおよび画像不良のない良好な画像を長期にわたり形成することができ、かつ、定着装置の長寿命化を図ることができ

50

【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光体上に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤で現像し、前記感光体上に形成されたトナー像を画像形成支持体に転写し、転写されたトナー像を定着装置により定着する工程を含む画像形成方法に使用されるトナーにおいて、

前記定着装置は、加熱ローラーと、この加熱ローラーに当接する加圧ローラーとを備え、前記加熱ローラーは、内径が10～70mm、厚さが0.1～2mmである金属または合金で形成された芯金の表面にフッ素樹脂を10～500μmの厚さで被覆し、固定配置された加熱部材を内包してなり、前記加圧ローラーは、アスカーC硬度が80°未満の弾性体を0.1～30mmの厚みで芯金の表面に被覆してなり、
少なくとも結着樹脂と着色剤と凝着剤とを含有し、結着樹脂中に凝着剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られることを特徴とするトナー。

【請求項2】 前記定着装置を構成する加熱ローラーへのシリコンオイルの供給量が2mg/A4以下であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項3】 感光体上に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤で現像し、前記感光体上に形成されたトナー像を画像形成支持体に転写し、転写されたトナー像を定着装置により定着する工程を含む画像形成方法において、

前記定着装置は、加熱ローラーと、この加熱ローラーに当接する加圧ローラーとを備え、前記加熱ローラーは、内径が10～70mm、厚さが0.1～2mmである金属または合金で形成された芯金の表面にフッ素樹脂を10～500μmの厚さで被覆し、固定配置された加熱部材を内包してなり、前記加圧ローラーは、アスカーC硬度が80°未満の弾性体を0.1～30mmの厚みで芯金の表面に被覆してなり、
前記トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤と凝着剤とを含有し、結着樹脂中に凝着剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られるものであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 前記定着装置を構成する加熱ローラーへのシリコンオイルの供給量が2mg/A4以下であることを特徴とする請求項3記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明はトナーおよび画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、熱ロール定着方式によりトナー像を定着する場合において、オフセット現象の発生を防止するための手段として、定着装置における加熱ローラーの表面にシリコンオイルを塗布し、当該加熱ローラーにトナーに対する凝着性を付与することが知られてい

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-265145

(P2001-265145A)

(43)公開日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(51)Int.Cl. G 0 3 G 15/20	識別記号 1 0 3 1 0 4 3 6 5	F I G 0 3 G 15/20	サーチコード(参考)	
			1 0 3	2H005
			1 0 4	2H033
			3 6 5	
			3 6 1	
9/09		9/08	3 6 5	
9/08			3 6 1	
9/087			3 8 1	
審査請求 未請求 請求項の数 4			O L (全 20 頁)	

(2)出願番号	特開2000-74148(P2000-74148)	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社
(22)出願日	平成12年3月16日(2000.3.16)	(72)発明者	磯部 和也 東京都八王子市石川町2870番地コニカ株式会社内 小林 義彰 東京都八王子市石川町2870番地コニカ株式会社内 (74)代理人 100078764 弁理士 大井 正彦

(54) 【発明の名称】 トナーおよび画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコンオイルを供給しない定着装置により定着する工程を含む画像形成方法に使用されるトナーであって、画像汚れおよび画像不良のない良好な画像を長期にわたり形成することができるトナーを提供することにある。

【解決手段】 画像形成支持体上のトナー像を定着装置により定着する工程を含む画像形成方法に使用されるトナーにおいて、前記定着装置は、加熱ローラーと加圧ローラーとを備え、前記加熱ローラーは、内径が10～70mm、厚さが0.1～2mmである芯金表面にフッ素樹脂を10～500μmの厚さで被覆してなり、前記加圧ローラーは、アスカーC硬度が80°未満の弾性体を0.1～30mmの厚みで芯金表面に被覆してなり、少なくとも結着樹脂と着色剤と凝着剤とを含有し、結着樹脂中に凝着剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させて得られることを特徴とする。

最終頁に続く

(3)

3

るトナーを提供することにある。本発明の他の目的は、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により定着画像を形成する工程を含む画像形成方法であって、画像汚れおよび画像不良のない良好な画像を長期にわたって形成することができる画像形成方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のトナーは、感光体上に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤で現像し、前記感光体上に形成されたトナー像を画像形成支持体に転写し、転写されたトナー像を定着装置により定着する工程を含む画像形成方法に使用されるトナーにおいて、前記定着装置は、加熱ローラーと、この加熱ローラーに当接する加圧ローラーとを備え、前記加熱ローラーは、内径が10～70mm、厚さが0.1～2mmである金属または合金で形成された芯金の表面にフッ素樹脂を10～500 μ mの厚さで被覆し、固定配置された加熱部材を内包してなり、前記加熱ローラーは、アスカーク硬度が80°未満の弾性体を0.1～30mmの厚みで芯金の表面に被覆してなり、少なくとも結着樹脂と着色剤と難型剤とを含有し、結着樹脂中に難型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られることを特徴とする。

【0011】本発明のトナーにおいては、前記定着装置を構成する加熱ローラーへのシリコンオイルの供給量が2mg/g/A4以下であることが好ましい。

【0012】本発明の画像形成方法は、感光体上に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤で現像し、前記感光体上に形成されたトナー像を画像形成支持体に転写し、転写されたトナー像を定着装置により定着する工程を含む画像形成方法において、前記定着装置は、加熱ローラーと、この加熱ローラーに当接する加圧ローラーとを備え、前記加熱ローラーは、内径が10～70mm、厚さが0.1～2mmである金属または合金で形成された芯金の表面にフッ素樹脂を10～500 μ mの厚さで被覆し、固定配置された加熱部材を内包してなり、前記加圧ローラーは、アスカーク硬度が80°未満の弾性体を0.1～30mmの厚みで芯金の表面に被覆してなり、前記トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤と難型剤とを含有し、結着樹脂中に難型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られるものであることを特徴とする。

【0013】本発明の画像形成方法においては、前記定着装置を構成する加熱ローラーへのシリコンオイルの供給量が2mg/g/A4以下であることが好ましい。

【0014】本発明において、「塩析/融着」とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）が同時に起こること、または、塩析と融着を同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着を同時にに行わせるために

4

は、樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（T_g）以上の温度条件下において粒子（樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

【0015】本発明者らが鋭意検討した結果、上記目的を、トナーを改良することにより達成することができたものである。すなわち、本発明者らは、定着時のオフセット現象を効果的に排除するためのトナーに必要な構成について検討した。その結果、難型剤を含有する樹脂粒子を着色剤粒子とともに水系媒体中で塩析/融着させた会合型トナーを使用することで、オフセット現象を効果的に抑制することができるとともに、広い定着性を確保することができ、トナー間の接着性を向上させることができることを見出した。また、難型剤を含有させた樹脂粒子を着色剤粒子とともに水系媒体中で塩析/融着させてトナー粒子を構成することにより、当該トナー粒子間における難型剤の分散状態および表面状態のパラッキを抑制することができ、結果として、長期にわたるオフセット率の著微を抑制することができたものである。

【0016】本発明のトナーは、結着樹脂に対して非相溶性の難型剤を含有したものであるにもかかわらず、トナー粒子間における難型剤の分散状態を均一化させることができる。この結果、トナー粒子間における耐オフセット性および定着性のパラッキを最小限に抑えることができる。すなわち、本発明の目的を達成することができ、すなわち、難型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られるトナーを使用することにより、難型剤を微細なドメイン構造でトナー中に存在させることができることと、トナー粒子間における難型剤の分散状態（分散領域・分散量）および表面状態のパラッキを少なくすることができるを見出した。その結果、トナー粒子間における難型性の差および定着性の差を少なくすることができ、長期にわたる画像形成で用いられる場合であっても微細なオフセットの発生を抑制することができるため、加熱ローラーおよび加圧ローラーの表面汚れを抑えることができるものである。

【0017】また、定着装置を構成する加熱ローラーとして、フッ素樹脂を10～500 μ mの厚さで芯金表面に被覆したもの（ハードローラー）を使用し、加圧ローラーとして、アスカーク硬度が80°未満である弾性体を0.1～30mmの厚さで芯金表面に被覆してなる加圧ローラー（ソフトローラー）を使用することにより、これらにより形成される広いニアップ幅によって、良好な定着性が発揮されるときにも、定着装置自体の耐久性を高くすることができるとともに、定着装置の寿命を延ばすことができるものである。しかし、このような加熱ローラーと加圧ローラーとの組合せでは、加圧ローラー（ソフトローラー）が短んだニアップ形状になり、定着剤部の剥離角度が大きくなり、オフセット現象を発生させやすき状態となる。このため、本発明では、特定の会合トナー（本発明のトナー）を使用することにより、トナー中における難型剤の分散状態を均一化させ、

5

結果として剥離角度の高い定着装置を使用した場合でも、オフセットの発生を抑制したまま、定着性を向上させることができるものである。

【0018】

【作用】（1）本発明のトナーは、塩析/融着法による会合型トナーであるので、トナー粒子間において表面状態（表面組成）にバラッキがない。この結果、優れた定着性が発揮され、この定着性がトナー粒子間でばらつくことはない。

（2）本発明のトナーは、難型剤を含有する樹脂粒子を塩析/融着法により会合して得られるので、難型剤の分散状態はきわめて均一なものとなる。この結果、優れた耐オフセット性が発揮され、この耐オフセット性がトナー粒子間でばらつくことはない。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

<定着装置>本発明のトナーは、特定の定着装置による定着工程を含む画像形成方法（本発明の画像形成方法）に使用される。図1は、本発明において使用する定着装置の一例を示す断面図であり、図1に示す定着装置は、加熱ローラー10と、これに当接する加圧ローラー20とを備えている。なお、図1において、Tは転写紙（画像形成支持体）上に形成されたトナー像である。

【0020】加熱ローラー10は、フッ素樹脂からなる被覆層12が芯金11の表面に形成されてなり、縁状とトナーよりなる加熱部材13を内包している。

【0021】芯金11は、金属から構成され、その内径は10～70mmとされる。芯金11を構成する金属としては特に限定されるものではないが、例えば鉄、アルミニウム、銅等の金属あるいはこれらの合金を挙げることができる。芯金11の肉厚は0.1～2mmとされ、省エネルギーの要請（薄肉化）と、強度（構成材料に依る）とのバランスを考慮して決定される。例えば、0.57mmの鉄よりなる芯金と同等の強度を、アルミニウムよりなる芯金で保持するためには、その肉厚を0.8mmとする必要がある。

【0022】被覆層12を構成するフッ素樹脂として、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）およびPFA（テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニル重合体）などを例示したものを示すことができ、被覆層12の厚みは10～500 μ mとされ、好ましくは20～400 μ mとされる。被覆層12の厚みが10 μ m未満であると、被覆層としての機能を十分に発揮することができず、定着装置としての耐久性を確保することができない。一方、500 μ mを超える被覆層の表面には紙粉によるキズがつきやすくなり、当該キズ部にトナーなどが付着し、これに起因する画像汚れを発生する問題がある。

【0023】加熱部材13としては、ハロゲンとター

6

好適に使用することができる。

【0024】加圧ローラー20は、弾性体からなる被覆層22が芯金21の表面に形成されてなる。被覆層22を構成する弾性体としては特に限定されるものではなく、ウレタンゴム、シリコンゴムなどの各種軟質ゴムおよびスポンジゴムを挙げることができ、被覆層12を構成するものとして例示したシリコンゴムおよびシリコンスポンジゴムを用いることが好ましい。

【0025】被覆層22を構成する弾性体のアスカーク硬度は、80°未満とされ、好ましくは70°未満、更に好ましくは60°未満とされる。また、被覆層22の厚みは0.1～30mmとされ、好ましくは0.1～20mmとされる。被覆層22を構成する弾性体のアスカーク硬度が80°を超える場合、および被覆層22の厚みが0.1mm未満である場合には、定着のニアップを大きくすることができず、ソフト定着の効果を発揮することができない。

【0026】芯金21を構成する材料としては特に限定されるものではないが、アルミニウム、鉄、銅などの金属またはそれらの合金を挙げることができる。

【0027】加熱ローラー10と加圧ローラー20との当接荷重（総荷重）としては、通常40～350Nとされ、好ましくは50～300N、さらに好ましくは50～250Nとされる。この当接荷重は、加熱ローラー10の強度（芯金11の肉厚）を考慮して規定され、例えば0.3mmの鉄よりなる芯金を有する加熱ローラーにあっては、250N以下とすることが好ましい。

【0028】また、耐オフセット性および定着性の観点から、ニアップ幅としては4～10mmであることが好ましく、当該ニアップの面圧は0.6×10⁵Pa～1.5×10⁵Paであることが好ましい。

【0029】図1に示した定着装置による定着条件の一例を示せば、定着温度（加熱ローラー10の表面温度）が150～210℃とされ、定着線速が80～640m/minとされる。

【0030】本発明において使用する定着装置には、必要に応じてクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコンオイルを定着部の上ローラー（加熱ローラー）に供給する方式として、シリコンオイルを合着したバッド、ローラー、ウェッジ等で供給し、クリーニングする方法が使用できる。シリコンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコン、ポリフェニルメチルシリコン、ポリジフェニルシリコン等が使用される。粘度の低いものは使用時に流出量が大きくなることから、20℃における粘度が1～10Pa・sのものが好適に使用される。

【0031】但し、本発明による効果は、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により、画像を形成する工程を含む場合に特に顕著に発揮される。従って、シリコン

(5)

7
オイルを供給する場合であっても、その供給量は2mg/A4以下とすることが好ましい。シリコンオイルの供給量を2mg/A4以下とすることにより、定着後の転写紙（画像形成支持体）に対するシリコンオイルの付着量が少なくなり、転写紙へ付着したシリコンオイルによるボールペン等の油性ペンの記入しづらさなく、加筆性が損なわれることはない。また、シリコンオイルの変質による耐オフセット性の経時的な低下、シリコンオイルによる光学系や帯電層の汚染などの問題を回避することができる。

【0032】ここに、シリコンオイルの供給量は、所定温度に加熱した定着装置（ローラー間）に転写紙（A4サイズの白紙）を連続して100枚通過させ、通紙前後における定着装置の質量変化（ Δw ）を測定して算出される（ $\Delta w/100$ ）。

【0033】＜画像形成方法および画像形成装置＞図2は、本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の概略構成図である。図2において、34は感光体であり、静電潜像形成体の代表例である。この感光体34は、アルミニウム製のドラム基体の外面に感光体層である有機光導電体（OPC）を形成してなるもので、矢印方向に所定の速度で回転する。本実施態様において、感光体34の外径は60mmである。図2に示した画像形成装置において、図示しない原稿読取り装置で読み取った画像情報に基づいて、半導体レーザー光源31から露光光が発せられる。これをポリゴンミラー32により、図2の紙面と垂直方向に振り分け、画像の歪みを補正するf θ レンズ33を介して、感光体34の表面上に照射して静電潜像を形成する。感光体34は、あらかじめ帯電器35により一様帯電され、後露光のタイミングにあわせて時計方向に回転を開始している。感光体34の表面上の静電潜像は現像器36により現像され、形成されたトナー像は、タイミングを合わせて搬送されてきた記録材（画像形成支持体）38に転写器37の作用により転写される。さらに感光体34と記録材38は分離器（分離器）39により分離されるが、トナー像は記録材38に転写保持されて、定着装置40（図1に示したような構成の定着装置）へと送られ定着される。感光体34の表面に残留した未転写のトナー等は、クリーニング

8
ブレード方式のクリーニング装置41にて清掃され、帯電前露光（PCL）42にて残電層を除き、次の画像形成のため再び帯電器35により、一様帯電される。なお、記録材は代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に限定されず、OHP用ブレード43は、厚さ1～30mm程度のゴム状弾性体からなり、ウレタンゴムが最もよく用いられる。

【0034】＜トナー＞本発明のトナーは、結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有するトナーであって、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを混合／懸着させて得られる会合型の粒子から構成される。

【0035】＜離型剤＞本発明のトナーを構成する離型剤としては、特に限定されるものではないが、下記一般式（1）で示される結晶性のエステル化合物（以下、「特定のエステル化合物」という。）からなるものであることが好ましい。

【0036】一般式（1）： $R^1 - (OCO - R^2)_n$

【0037】（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、置換基を有しているもよい炭素数が1～40の炭化水素基を示し、 n は1～4の整数である。）

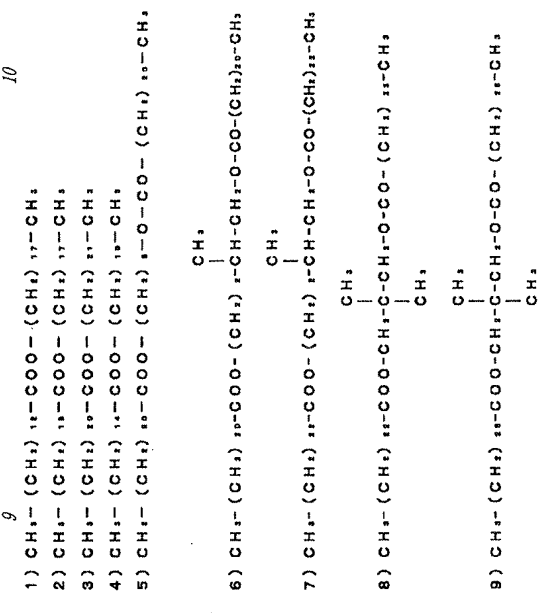
【0038】＜特定のエステル化合物＞特定のエステル化合物を示す一般式（1）において、 R^1 および R^2 は、それぞれ、置換基を有しているもよい炭化水素基を示す。炭化水素 R^1 の炭素数は1～40とされ、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5とされる。炭化水素 R^2 の炭素数は1～40とされ、好ましくは1～6とされ、更に好ましくは1～4の整数とされ、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4とされる。特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

【0039】特定のエステル化合物の具体例としては、下記式（1）～（22）に示す化合物を例示することができる。

【0040】

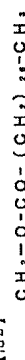
【化1】

(6)



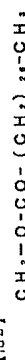
【0041】

【化2】



【0042】

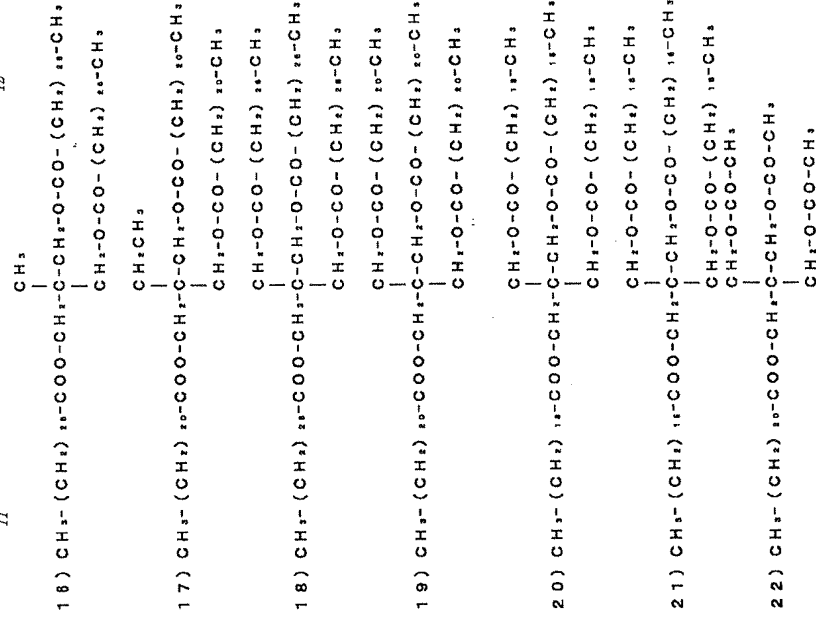
【化3】



11

(7)

12



【0043】＜離型剤の含有割合＞本発明のトナーにおける離型剤の含有割合としては、通常1～30質量%とされ、好ましくは2～20質量%、更に好ましくは3～15質量%とされる。

【0044】＜離型剤を含有する樹脂粒子＞本発明において「離型剤を含有する樹脂粒子」は、結着樹脂を得るための単量体中に離型剤を溶解させ、得られる単量体溶液を水溶液中に分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得ることができる。かかる樹脂粒子の重量平均粒径は50～2000nmであることが好ましい。結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子を得るための重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの遊離重合法を挙げることができる。

【0045】離型剤を含有する樹脂粒子を得るための好ましい重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、単量体中に離型剤を溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを用いて油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液

に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法（以下、この明細書において「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができる。なお、水溶性重合開始剤を添加するとともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

【0046】ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは30～300nmとされる。

【0047】＜結着樹脂＞本発明のトナーを構成する結着樹脂は、GPCにより測定される分子量分布で100,000～1,000,000の領域にピークをもつ、0.00～0.1の粘度を有する高分子成分と、1,000～20,000

13

の領域にピークまたは肩を有する低分子量成分とを含有する樹脂であることが好ましい。

【0048】ここに、GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料0.5～5.0mg（具体的に1mg）に対してTHFを1cc加え、マグネチックスターラーなどを用いて室温にて攪拌を行って十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ0.45～0.50μmのメンブランフィルターで処理した後にGPCへ注入する。GPCの測定条件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1ccの流速で流し、1mg/ccの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせた使用することが好ましい。例えば、昭和電工製のShodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000Hの組合せなどを挙げることができる。また、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）またはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0049】以下、樹脂粒子の構成材料および調製方法（重合方法）について説明する。

【単量体】樹脂粒子を得るために使用する重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、以下の酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体を少なくとも1種類含有させることが好ましい。

【0050】（1）ラジカル重合性単量体：ラジカル重合性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。具体的に、芳香族系ビニル単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0051】芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-n-ヘキシルスチレン、p-n-n-オクタールスチレン、p-n-n-ノルシルスチレン、p-n-n-デシルスチレン、p-n-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチル

14

スチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0052】（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0053】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ペンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0054】ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。モノレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0055】ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【0056】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0057】（2）架橋剤：架橋剤としては、トナーの特性を改良するためにラジカル重合性架橋剤を添加してもよい。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸アリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0058】（3）酸性基または塩基性基を有するラジカル重合性単量体：酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、カルボキシ基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アミンモニウム塩等のアミン系の化合物を用いることができる。酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、カルボン酸基含有単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクタールエステル等が挙げられる。スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホンコハク酸、アリルオクタール等が挙げられる。これらは、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩あるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってよい。

(11)

19

型剤の溶解量としては、最終的に得られるトナーにおける難型剤の含有割合が1～3.0質量%、好ましくは2～2.0質量%、更に好ましくは3～1.5質量%となる量とされる。なお、この単量体溶液中に、油性性重合開始剤および他の油性性の成分を添加することもできる。

【0071】〔分散工程〕単量体溶液を水系媒体中に分散させる方法としては、特に限定されるものではないが、機械的エネルギーにより分散させる方法が好ましく、特に、界面ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して、単量体溶液を油滴分散させること（ミニエマルジョン法）における必須の様態）が好ましい。ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に、限定されるものではないが、例えば「クレアミックス」、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、1.0～1.000nmとされ、好ましくは3.0～3.00nmとされる。

【0072】〔重合工程〕重合工程においては、基本的には従来公知の重合法（乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの造粒重合法）を採用することができる。好ましい重合法の一例としては、ミニエマルジョン法、すなわち、界面ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して単量体溶液を油滴分散させて得られる分散液に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法が挙げることができる。

【0073】〔塩析/融着工程〕塩析/融着工程においては、上記の重合工程により得られる樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を添加し、前記樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析/融着させる。また、当該塩析/融着工程においては、樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子なども融着させることもできる。

【0074】〔塩析/融着工程における「水系媒体」という、主成分（5.0質量%以上）が水からなるものを、ここでは、水以外の成分として、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

【0075】〔塩析/融着工程に使用される着色剤粒子は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調整することができる。着色剤の分散処理は、水中で界面活性剤濃度を境界ミセル濃度（CMC）以上にした状態で行われる。着色剤の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、「クレアミックス」、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力

20

式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグラインダー、ゲッツマンミルやダイアモンドファインミル等の難型分散機が挙げられる。また、使用される界面活性剤としては、前述の界面活性剤と同様のものを挙げることができる。

【0076】なお、着色剤（粒子）は表面改質されている。着色剤の表面改質法は、溶媒中に着色剤を分散させ、その分散液中に表面改質剤を添加し、この系を昇温することにより反応させる。反応終了後、着色剤を濾別し、同一の溶媒で洗浄を繰り返した後、乾燥することにより、表面改質剤で処理された着色剤（顔料）が得られる。

【0077】塩析/融着法は、樹脂粒子と着色剤粒子とが存在している水中に、アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩等からなる塩析剤を臨界凝集濃度以上の凝集剤として添加し、次いで、前記樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することによって塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。この工程では、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0078】ここで、塩析剤であるアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、アルカリ金属として、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、好ましくはバリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、カリウムが挙げられる。また塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、硫酸塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0079】さらに、前記水に無限溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等があげられるが、炭素数が3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-プロパノールのアルコールが好ましく、特に、2-プロパノールが好ましい。

【0080】塩析/融着工程においては、塩析剤を添加した後には放置する時間（加熱を開始するまでの時間）をできるだけ短くすることが好ましい。すなわち、塩析剤を添加した後、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液の加熱をできるだけ速やかに開始し、樹脂粒子のガラス転移温度以上とすることが好ましい。この理由としては明確ではないが、塩析した後の放置時間によって、粒子の凝集状態が変動し、粒径分布が不安定になったり、融着させたトナーの表面性が変動したりする問題が発生する。加熱を開始するまでの時間（放置時間）は、通常3.0分以上とされ、好ましくは1.0分以上である。塩析剤を添加する温度は特に限定されないが、樹脂粒子のガラス転移温度以下であることが好ましい。

【0081】また、塩析/融着工程においては、加熱により速やかに昇温させる必要があり、昇温速度の上は、1℃/分以上とすることが好ましい。昇温速度の上

(12)

21

限は、特に限定されないが、急速な塩析/融着の進行による粗大粒子の発生を抑制する観点から1.5℃/分以上とすることが好ましい。さらに、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液が前記ガラス転移温度以上の温度に到達した後、当該分散液の濃度を一定時間保持することにより、塩析/融着を継続させることが肝要である。これにより、トナー粒子の成長（樹脂粒子および着色剤粒子の凝集）と、融着（粒子間の界面消失）とを効果的に進行させることができ、最終的に得られるトナーの耐久性を向上させることができる。また、合金粒子の成長を停止させた後に、加熱による融着を継続させてもよい。

【0082】〔通過・洗浄工程〕この通過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別する通過処理と、濾別されたトナー粒子（クーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。ここに、通過処理方法としては、遠心分離法、スッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0083】〔乾燥工程〕この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。この工程で使用される乾燥機としては、スプレッドライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、槽拌式乾燥機などを使用することが好ましい。乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは質量%以下とされる。

【0084】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ベンシエミルキヤ、コーヒミル、フードプロセッサ等の機械式の解砕装置を使用することができ、

【0085】〔外添剤の添加工程〕この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュレーミキサー、ベンシエミルキヤ、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができ、

【0086】ここで、本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で3～9μmである。これらのトナーの体積平均粒径は、コールターカウンタータ-II、コールターマールサイザー、SLAD1100（島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができ、コールターカウンタータ-II及びコールターマールサイザーではアパーチャー径＝1.00μmのアパーチャーを用いて2.0～4.0μmの範囲における粒径分布を用いて測定された。本発明のトナーとしては、3.0μm以下の微粉トナー量が個数分布で全体の2.0個数%

以下、さらに好ましくは、2.0μm以下の微粉トナー量が10個数%以下であることが好ましい。

22

以下、さらに好ましくは、2.0μm以下の微粉トナー量が10個数%以下であることがよい。この微粉トナー量は、大塚電子社製・電気流動流散乱光測定器LS-800を用いて測定することができる。この範囲に粒径分布を調整するために、塩析/融着段階での濃度制御を繰り返すことがよい。具体的にはできるだけすばやく昇温すること、すなわち、昇温を速くすることである。この条件としては、前述の条件に示したものであり、昇温までの時間としては3.0分未満、好ましくは1.0分未満、さらに、昇温速度としては、1～1.5℃/分が好ましい。

【0088】また、本発明のトナーの形状としては、下記式で示される形状係数（円形度）の平均値（平均円形度）が0.930～0.980であることが好ましく、更に好ましくは0.940～0.975とされる。

【0089】

【数1】形状係数＝（円相当径から求めた円の周囲長）／（粒子投影像の周囲長）

【0090】平均円形度を0.930～0.980とすることで、トナーが有する形状をある程度不定形化する

ことができ、熱の伝達を効率化することができ、定着性をより向上させることができる。すなわち、平均円形度を0.980以下とすることで定着性を向上させることができる。また、0.930以上の平均円形度とすることで、粒子の不定形度合いを抑制し、長期にわたる使用時のストレスによる粒子の破砕性を抑制することができる。

【0091】また、形状係数の分布がシャープであることが好ましく、円形度の標準偏差は0.10以下であることが好ましく、下記式で算出されるCV値は2.0%未満であることが好ましく、さらに好ましくは1.0%未満である。

【0092】

【数2】

CV値＝（円形度の標準偏差／平均円形度）×100

【0093】円形度の標準偏差を0.10以下とすることで、形状が揃ったトナーとすることができ、トナー間での定着性能の差を少なくすることができるため、定着率の向上及び耐オフセット性の低減による定着装置の汚染防止効果がより発揮される。また、CV値を2.0%未満とすることで、同様にシャープな形状分布とすることができ、定着性向上効果をより顕著に発揮させることができる。

【0094】上記形状係数の測定方法は限定されるものではないが、例えばトナー粒子を電子顕微鏡で500倍に拡大した写真を撮影し、画像解析装置を使用し、50個以上のトナーについて円形度を測定し、その算術平均値を求めることで、平均円形度を算出することができ、また、簡便な測定方法としては、FPIA-1000（東亜医用電子株式会社製）により測定することができる。

50

(13)

23

【0095】本発明のトナーは、着色剤、難型剤以外に

トナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料を加えてよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は前述の塩析/融着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。荷電制御剤も同様に種々の公知のもの、かつ水中に分散することのできるものを使用することができ、具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシ化アルミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0096】本発明のトナーは、セミグロス画像を形成するために好適に使用される。ここに、「セミグロス画像」とは、標準光沢度が17〜37である画像をいうものとする。本発明において標準光沢度とは、画像形成材料(トナー)が画像形成支持体を90%以上被覆している画像部分において、JIS-Z8741-1983方法2により、入射角75°にてグロスメーターVGS-1D(日本電業工業(株)社製)により測定した値で表す。画像形成材料による画像形成支持体の被覆割合の測定は、高速カラー画像解析装置SPICCA(日本アドオニクス社製)を用いて行った。

【0097】本発明においてセミグロス画像の標準光沢度は17〜37とされ、好ましくは17〜27とされ、標準光沢度が17未満では、画像の鮮やかさに欠け、十分な質感が得られない。一方、標準光沢度が37を超えると、表面正反射光成分が大きすぎ、十分な質感が得られず、現実性(リアリティ)が不足する。更に、表面が平滑であると内部への入射光量が大きくなり、着色剤の劣化が生じ易く、経時的な画像劣化が生じる。着色剤の劣化に対しては、特に標準光沢度が27以下であることが好ましい。

【0098】<現像剤>本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に0.1〜0.5 μm 程度の磁性粒子を含有させる磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができ。

【0099】又、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることが出来る。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15〜100 μm 、より好ましくは25〜80 μm のものがよい。

【0100】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には逆式分散機を備えたレーザー回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELOS)」(シンパティック(SYMP

24

A TEC)社製)により測定することができる。

【0101】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させないいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーディング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0102】【実施例】以下、実施例を挙げ本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、以下において「部」は「質量部」を意味する。

【0103】【調製例1】攪拌装置、温度センサー、冷却管、薬素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム:SDS)7.08gをイオン交換水2760gに溶解させた界面活性剤溶液(水

系媒体)を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。一方、上記式2)で表される化合物(以下、「例示化合物(2)」という。)72.0gを、スチレン9.1g、 α -ブチルアクリレート42.0g、メタクリル酸9.6g、 α -ブチルアクリレート0.8gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を80℃にて3時間

に行い、ラテックスを調製した。次いで、このラテックスに、重合開始剤(KPS)7.73gをイオン交換水2440mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、15分経過後、80℃で、スチレン38.3g、 α -ブチルアクリレート14.0g、メタクリル酸3.6g、 α -ブチルアクリレート1.26gを添加し、7.7gからなる単量体混合液を126分間かけて滴下した。滴下終了後、60分にわたって加熱、攪拌することにより重合(第2段重合)を行った後、40℃まで冷却しラテックス(難型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(1)」とする。

【0104】【調製例2】例示化合物(2)の添加量を60.0gとしたこと以外は調製例1と同様にラテックスを得た。ラテックス(難型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックス

25

を「ラテックス(2)」とする。

【0105】【調製例3】例示化合物(20)の添加量を96.0gとしたこと以外は調製例1と同様にラテックスを得た。ラテックス(難型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(3)」とする。

【0106】【調製例4】例示化合物(20)の添加量を120.0gとしたこと以外は調製例1と同様にラテックスを得た。ラテックス(難型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(4)」とする。

【0107】【調製例5】例示化合物(20)に代えて、上記式1)で表される化合物(以下、「例示化合物(19)」という。)72.0gを添加したこと以外に、調製例1と同様にラテックスを得た。ラテックス(難型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(5)」とする。

【0108】【調製例6】例示化合物(20)に代えて、上記式18)で表される化合物(以下、「例示化合物(18)」という。)72.0gを添加したこと以外に、調製例1と同様にラテックスを得た。ラテックス(難型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(6)」とする。

【0109】【調製例7】例示化合物(20)に代えて、上記式8)で表される化合物(以下、「例示化合物(8)」という。)120.0gを添加したこと以外に、調製例1と同様にラテックスを得た。ラテックス(難型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(7)」とする。

【0110】【調製例8】第1段重合(高分子量成分の合成)を行うために添加した過硫酸カリウムの量を0.42gに変更したこと以外は調製例2と同様にラテックスを得た。ラテックス(難型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(8)」とする。

【0111】【調製例9】第2段重合(低分子量成分の合成)を行うために添加した過硫酸カリウムの量を9.276gに変更したこと以外は調製例2と同様にラテックスを得た。ラテックス(難型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(9)」とする。

【0112】【調製例10】第2段重合(低分子量成分の合成)を行うために添加した α -ブチルアクリレート(連鎖移動剤)の量を16.44gに変更したこと以外に、調製例2と同様にラテックスを得た。ラテックス(難型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(10)」とする。

(14)

26

とする。

【0113】【調製例11】攪拌装置、温度センサー、冷却管、薬素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム:SDS)8.4gをイオン交換水2760gに溶解させた界面活性剤溶液(水系媒体)を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。一方、例示化合物(20)86.4gを、スチレン138.1g、 α -ブチルアクリレート50.4g、メタクリル酸13.1gからなる単量体混合液に添加し、80℃に加熱溶解させた単量体溶液を調製した。循環経路を有する機械式分散機により、前記界面活性剤溶液(80℃)中に、前記単量体溶液(80℃)を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化した粒子(油滴)の分散液を調製した。次いで、この分散液に、重合開始剤(過硫酸カリウム:KPS)0.84gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を80℃にて3時間

に行い、ラテックスを調製した。次いで、このラテックスに、重合開始剤(KPS)6.0gをイオン交換水2440mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、15分経過後、80℃で、スチレン30.6g、 α -ブチルアクリレート11.2g、メタクリル酸9.1g、 α -ブチルアクリレート1.26gからなる単量体混合液を120分間かけて滴下した。滴下終了後、60分にわたって加熱攪拌することにより重合(第2段重合)を行った後、40℃まで冷却しラテックス(難型剤)を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス(11)」とする。

【0114】【調製例12】攪拌装置、温度センサー、冷却管、薬素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム:SDS)5.6gをイオン交換水2760gに溶解させた界面活性剤溶液(水系媒体)を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。一方、例示化合物(20)57.6gを、スチレン92.1g、 α -ブチルアクリレート33.6g、メタクリル酸8.7gからなる単量体混合液に添加し、80℃に加熱溶解させた単量体溶液を調製した。循環経路を有する機械式分散機により、前記界面活性剤溶液(80℃)中に、前記単量体溶液(80℃)を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化した粒子(油滴)の分散液を調製した。次いで、この分散液に、重合開始剤(過硫酸カリウム:KPS)0.6gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を80℃にて3時間

に行い、ラテックスを調製した。次いで、このラテックスに、重合開始剤(KPS)9.1gをイオン交換水244

50

(15)

27

0 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、1.5 分経過後、80℃で、スチレン498.7g、n-ブチルアクリレート182.0g、メタクリル酸47.3g、t-ドデシルメルカプタン17.8g からなる単量体混合液を120分間かけて滴下した。滴下終了後、60分にわたリ加熱撹拌することにより重合（第2段重合）を行った後、40℃まで冷却しラテックス（難溶剤を核部に含有する核殻構造の樹脂粒子の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（12）」とする。

【0115】【製造例1（トナーの製造）】n-ドデシル硫黄ナトリウム9.2gをイオン交換水160mlに撹拌溶解した。この溶液を撹拌しながら、カーボンブラック「リーガル330R」（キャボット社製）20gを徐々に添加し、次いで、高速回転するローターを備えた撹拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テック（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（1）」という。）を調製した。この着色剤分散液（1）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で112nmであった。

【0116】【調製例1で得られたラテックス（1）250gと、イオン交換水2000mlとを、上記のようにして得られた着色剤分散液（1）とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、撹拌装置を取り付けた5リットルの四つ口フラスコに入れ撹拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを10.0に調整した。次いで、塩化マグネシウム6水和物52.6gをイオン交換水72mlに溶解した水溶液を、撹拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後昇温を開始し、この系を6分間かけて90℃まで昇温した（昇温速度=10℃/分）。その状態で、「コーンターカウンタ-TA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が6.5μmになった時点で、塩化ナトリウム115gをイオン交換水700mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、液温度90℃±2℃にて6時間にわたリ加熱撹拌することにより凝着を継続させた。その後、6℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、撹拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥して着色剤粒子を得た。このようにして得られた着色剤粒子を「着色剤粒子1」とする。

【0117】【製造例2～12】下記表1に示す処方に従ってラテックスの種類を変更し、製造例7～8および製造例12では、さらに、着色剤であるカーボンブラック

28

クの種類を変更したこと以外は製造例1と同様に着色剤粒子を得た。このようにして得られた着色剤粒子を「着色剤粒子2」～「着色剤粒子12」とする。

【0118】【比較製造例1（懸濁重合トナーの製造）】高速撹拌装置（TKホモミキサー）を備えた4つ口フラスコに、イオン交換水710部と、0.1モル/リットルの硝酸ナトリウム水溶液450部とを加え、この系を65℃に加熱し、回転数12000rpmの撹拌条件下に、0.1モル/リットルの塩化カルシウム水溶液68部を徐々に加え、コロイド状硝酸カルシウムを含む分散液からなる水系媒体を調製した。一方、スチレン165部とn-ブチルアクリレート35部とからなる単量体混合液にカーボンブラック「リーガル330R」（キャボット社製）14部を添加し、これをサンドグラインダーで分散して得られた分散液に、例示化合物（20）60部を加え、80℃にて溶解させた。この溶液を混合開始として、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルパレノリト）10部を加えて単量体組成物を調製した。このようにして得られた単量体組成物を、前記水系媒体中に回転数12000rpmの撹拌条件下で徐々に加え、当該単量体組成物を水系媒体中に分散させた。次いで、TKホモミキサーを通常の撹拌速度に交換し、窒素気流下、65℃、200rpm撹拌条件下で10時間間にわたリ重合反応を行った。重合反応終了時に塩酸を加え、分散安定剤である硝酸カルシウムを除去し、濾過、洗浄、乾燥することにより比較用の着色剤粒子を得た。このようにして得られた着色剤粒子を「比較用着色剤粒子1」とする。

【0119】【比較製造例2（湿粉砕法によるトナーの製造）】スチレンアクリル樹脂100部と、カーボンブラック「リーガル330R」（キャボット社製）10部と、例示化合物（20）10部とをベンジエリミキサーにて乾式混合した後に、二軸押出機にて溶融混練し、次いで、機械式粉砕機で粉砕し、気流分級機で分級することにより、比較用の着色剤粒子を得た。このようにして得られた着色剤粒子を「比較用着色剤粒子2」とする。

【0120】以上のようにして得られた着色剤粒子（着色剤粒子1～12および比較用着色剤粒子1～2）の各々について、円形度の平均値（平均円形度）、円形度の標準偏差、円形度のCV値、体積平均粒径、高分子成分のビーク分子量、低分子成分のビーク分子量、樹脂自体の分子量（数平均分子量、重量平均分子量）を測定した。結果を下記表1に併せて示す。

【0121】

【表1】

(16)

29

着色剤	ラテックス	ラテックス1	ラテックス2	ラテックス3	ラテックス4	ラテックス5	ラテックス6	ラテックス7	ラテックス8	ラテックス9	ラテックス10	ラテックス11	ラテックス12	比較用ラテックス1	比較用ラテックス2					
平均円形度	円形度の標準偏差	円形度(%)	体積平均粒径(μm)	高分子量成分	低分子量成分	数平均分子量	重量平均分子量	着色剤粒子1ラテックス12	着色剤粒子11ラテックス11	着色剤粒子10ラテックス10	着色剤粒子9ラテックス9	着色剤粒子8ラテックス8	着色剤粒子7ラテックス7	着色剤粒子6ラテックス6	着色剤粒子5ラテックス5	着色剤粒子4ラテックス4	着色剤粒子3ラテックス3	着色剤粒子2ラテックス2	着色剤粒子1ラテックス1	着色剤粒子ラテックス
0.936	0.112	12.0	6.3	234,000	16,000	5,800	43,000	0.981	0.038	3.9	6.3	114,000	—	61,000	—	—	—	—	—	—
0.966	0.031	3.2	6.2	242,000	19,000	4,200	39,000	0.966	0.030	3.1	6.2	242,000	19,000	4,200	6,500	72,000	42,000	42,000	69,000	56,000
0.972	0.038	3.9	6.9	242,000	12,000	4,200	42,000	0.972	0.032	3.3	6.8	242,000	19,000	4,300	42,000	42,000	42,000	42,000	69,000	56,000
0.956	0.032	3.3	6.3	369,000	19,000	7,200	69,000	0.956	0.032	3.3	6.3	369,000	19,000	7,200	69,000	56,000	43,000	43,000	43,000	43,000
0.962	0.035	3.6	7.2	242,000	19,000	6,300	56,000	0.962	0.035	3.6	7.2	242,000	19,000	6,300	56,000	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000
0.956	0.031	3.2	6.8	242,000	19,000	5,900	43,000	0.956	0.031	3.2	6.8	242,000	19,000	5,900	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000
0.970	0.034	3.5	6.3	242,000	19,000	5,900	43,000	0.970	0.034	3.5	6.3	242,000	19,000	5,900	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000
0.972	0.051	5.2	6.9	242,000	19,000	5,900	43,000	0.972	0.051	5.2	6.9	242,000	19,000	5,900	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000
0.963	0.045	4.7	6.7	242,000	19,000	5,900	43,000	0.963	0.045	4.7	6.7	242,000	19,000	5,900	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000
0.966	0.036	3.7	6.6	242,000	19,000	5,900	43,000	0.966	0.036	3.7	6.6	242,000	19,000	5,900	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000
0.963	0.031	3.2	6.7	242,000	19,000	5,900	43,000	0.963	0.031	3.2	6.7	242,000	19,000	5,900	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000	43,000

(17)

31

異がないものである。トナー1～12および比較用トナー1～2の各々と、シリコーン樹脂を装置した体積平均線径60μmのフエライトキャリアとを混合し、トナー濃度が6質量%の現像剤を調整した。これらの現像剤を、トナー1～12および比較用トナー1～2に対応して、現像剤1～12および比較用現像剤1～2とする。

【0124】〔定着装置の作製〕図1に示したような圧接方式の定着装置（定着装置1～13）を作製した。（定着装置1）中央部にヒーターを内蔵するアルミ合金からなる円筒状（内径＝40mm、肉厚＝1.0mm、全幅＝310mm）の芯金表面を、テトラフロロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）からなるチューブ（厚み＝120μm）で被覆することにより加熱ローラー（上ローラー）を構成し、鉄からなる円筒状（内径＝40mm、肉厚＝2.0mm）の芯金表面を、スポンジ状シリコーンゴム（アスカ-C硬度＝48、厚み＝2mm）で被覆することにより加熱ローラー（下ローラー）を構成し、当該加熱ローラー

32

* ラーと当該加圧ローラーとを150Nの総荷重により当接させて5.8mm幅のニップを形成させた。この定着装置を使用して、印字の線速を250mm/secに設定した。なお、定着装置のクリーニング機構として、ポリフエニルシリコーン（20℃の粘度が10Pa・sのもの）を含浸したウェッジ方式の供給方式を使用した。定着の温度は加熱ローラーの表面温度で制御した。これを「定着装置1」とする。

【0125】（定着装置2～13）下記表2に従って、加熱ローラーの表面被覆層の構成（フッ素樹脂の種類・被覆方法・厚さ）；加圧ローラーの表面被覆層の構成（シリコーンゴムのアスカ-C硬度・厚さ）；当接荷重（総荷重、ニップ幅、シリコーンオイルの粘度（20℃）および供給量の少なくとも1つの条件が定着装置1と異なる定着装置2～13を作製した。

【0126】

【表2】

	加熱ローラーの表面被覆層			加圧ローラーの表面被覆層		総荷重 (N)	ニップ幅 (mm)	シリコーンオイル	
	フッ素樹脂の種類	被覆方法	厚さ (μm)	アスカ-C硬度	厚さ (mm)			粘度 at 20℃ (Pa・s)	供給量 (mg/4)
定着装置1	PFA	チューブ	120	48	2	150	5.8	10	0.6
定着装置2	PFA	チューブ	120	40	2	200	6.8	10	0.6
定着装置3	PFA	チューブ	50	52	2	180	5.5	10	1.6
定着装置4	PFA	チューブ	350	55	1	150	5.2	10	0.3
定着装置5	PFA	チューブ	350	55	1	150	5.2	—	0
定着装置6	PFA	チューブ	120	30	5	150	6.6	10	1.8
定着装置7	PTFE	コーティング	120	48	0.5	250	3.2	20	0.6
定着装置8	PTFE	コーティング	120	33	2	250	6.6	20	0.6
定着装置9	PFA	チューブ	120	79	2	250	2.2	20	0.6
定着装置10	PFA	チューブ	120	48	0.1	250	2.6	10	0.6
定着装置11	PFA	チューブ	120	48	2	150	5.6	10	3.0
定着装置12	PFA	コーティング	5	48	2	150	5.6	10	0.6
定着装置13	PFA	チューブ	600	48	2	150	5.6	10	0.6

【0127】＜実施例1～22および比較例1～4＞下記表3に示す組合せに従って、現像剤1～12および比較用現像剤1～2の各々と、定着装置1～13の各々とを備えたデジタル複写機「コニカ7060」（コニカ（株）製）を用いて実写テストを実施することにより、定着性（ハーフトーン定着率）および露光フェット性（裏面汚れおよび表面汚れ）を評価した。なお、定着装置における加熱ローラーの表面温度はセンタ値で175℃とした。現像条件および評価方法は下記に示すとおりである。

【0128】〔現像条件〕

・感光体；積層型有機感光体
・DCバイアス；－500V
・Dsd（感光体と現像スリップ間距離）；600μm
・現像剤層規則；磁性H-Cut方式
・現像剤層厚；700μm
・現像スリップ径；40mm
【0129】〔評価方法〕
（1）定着性；ハーフトーン画像（画像濃度が紙の濃度を「0」としたときの相対反射率で1.0のもの）を印字して定着率を測定した。定着率は、定着画像を「サラシ布」を巻いた1kgのおもりで擦った前後の画像濃

50

(18)

33

度から、下記式によって算出した。結果を下記表4に示す。

【0130】

【数3】定着率（%）＝〔（擦り後の画像濃度）／（擦り前の画像濃度）〕×100
【0131】（2）裏面汚れおよび表面汚れ；線画画像（画素率＝15%）をA4搬送方向で連続して5千枚印字した後、ベタ白画像をA4搬送方向で2枚出力した（これを1サイクルとする）。この操作を10サイクル行った。なお、各サイクル毎ごとに一晩休止した。その際、サイクル終了時のベタ白画像の表面側の汚れの有無・程度（表面汚れ）、および、サイクル開始時の形成面汚れ（休止後1枚目）の裏面側の汚れの有無・程度（裏面汚れ）を目視で観察し、下記の基準に従ってA～Cのランク付けを行った。ランクCに至ったサイクル数（ランクC発生回数）および10サイクル終了時における汚れのランク（10回目の汚れランク）を下記表4に示す。

【0132】・ランクA；まったく汚れなし

20

・ランクB；かすかな汚れが発生するが、実用上問題なし。

・ランクC；汚れが目視で観察でき、実用上問題となる。

【0133】

【表3】

34

	現像剤	定着装置
実施例1	現像剤1	定着装置1
実施例2	現像剤2	定着装置1
実施例3	現像剤3	定着装置1
実施例4	現像剤4	定着装置1
実施例5	現像剤5	定着装置1
実施例6	現像剤6	定着装置1
実施例7	現像剤7	定着装置1
実施例8	現像剤8	定着装置1
実施例9	現像剤9	定着装置1
実施例10	現像剤10	定着装置1
実施例11	現像剤11	定着装置1
実施例12	現像剤12	定着装置1
実施例13	現像剤1	定着装置2
実施例14	現像剤1	定着装置3
実施例15	現像剤1	定着装置4
実施例16	現像剤1	定着装置5
実施例17	現像剤1	定着装置6
実施例18	現像剤1	定着装置7
実施例19	現像剤1	定着装置8
実施例20	現像剤1	定着装置9
実施例21	現像剤1	定着装置10
実施例22	現像剤1	定着装置11
比較例1	現像剤1	定着装置12
比較例2	現像剤1	定着装置13
比較例3	比較用現像剤1	定着装置1
比較例4	比較用現像剤2	定着装置1

【0134】

【表4】

40

(19)

35

36

実施例	定着率	裏面汚れ		表面汚れ	
		ランクC発生回数	10回目の汚れランク	ランクC発生回数	10回目の汚れランク
実施例1	97%	-	ランクA	-	ランクA
実施例2	96%	-	ランクA	-	ランクA
実施例3	97%	-	ランクA	-	ランクA
実施例4	97%	-	ランクA	-	ランクA
実施例5	95%	-	ランクA	-	ランクA
実施例6	95%	-	ランクA	-	ランクA
実施例7	96%	-	ランクA	-	ランクA
実施例8	94%	-	ランクA	-	ランクA
実施例9	98%	-	ランクB	-	ランクA
実施例10	97%	-	ランクA	-	ランクA
実施例11	91%	-	ランクA	-	ランクA
実施例12	97%	-	ランクB	-	ランクA
実施例13	92%	-	ランクA	-	ランクA
実施例14	96%	-	ランクA	-	ランクA
実施例15	95%	-	ランクB	-	ランクA
実施例16	95%	-	ランクB	-	ランクB
実施例17	97%	-	ランクA	-	ランクA
実施例18	91%	-	ランクA	-	ランクA
実施例19	97%	-	ランクA	-	ランクA
実施例20	94%	-	ランクA	-	ランクA
実施例21	95%	-	ランクA	-	ランクA
実施例22	96%	-	ランクA	-	ランクA
比較例1	75%	6回目	ランクC	6回目	ランクC
比較例2	73%	7回目	ランクC	7回目	ランクC
比較例3	82%	8回目	ランクC	8回目	ランクC
比較例4	83%	8回目	ランクC	8回目	ランクC

【0135】表4に示した結果から明らかなように、本発明のトナーを使用し、特定の定着装置による定着工程を含む本発明の画像形成方法（実施例1〜22）によれば、定着率が高く、画像汚れおよび画像不良のない良好な画像を長期にわたって形成することができる。これに知して、特定の定着装置によらない画像形成方法（比較例1〜2）および本発明のトナーを使用しない画像形成方法（比較例3〜4）では、定着性および耐オフセット性の何れにも劣り、実用上問題がある。

【0136】

【発明の効果】本発明のトナーによれば、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により定着画像を形成する工程を含む画像形成方法に使用される場合であっても、画像汚れおよび画像不良のない良好な画像を長期にわたって形成することができる。かつ、定着装置の長寿命化を図ることができる。

【0137】本発明の画像形成方法によれば、シリコーン

(20)

37

38

ンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により定着画像を形成する場合であっても、画像汚れおよび画像不良のない良好な画像を長期にわたって形成することができる。かつ、定着装置の長寿命化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

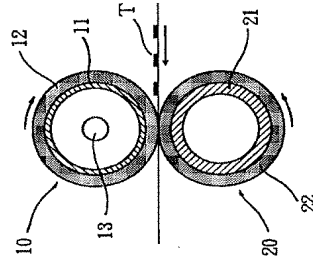
【図1】本発明において使用する定着装置の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の概略構成図である。

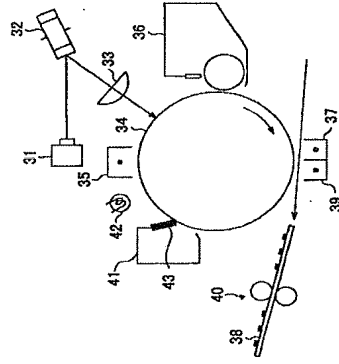
【符号の説明】

- 10 加熱ローラー
- 11 芯金
- 12 被覆層
- 13 加熱部材
- 20 加圧ローラー
- 21 芯金
- 22 被覆層
- 30 定着装置
- 31 クリーニング器
- 32 帯電前露光(PCL)
- 33 クリーニングブレード
- 34 感光体
- 35 帯電器
- 36 現像器
- 37 転写器
- 38 記録材
- 39 分離器
- 40 定着装置
- 41 クリーニング器
- 42 帯電前露光(PCL)
- 43 クリーニングブレード

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 西森 芳樹

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72)発明者 白鷺 明三

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72)発明者 山崎 弘

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AB03 CA14 CB08 FB02

2H033 AA01 AA09 BA42 BA46 BA58

BB003 BB05 BB29 BB33